

PCT/EP200 4 / 0 0 6 7 9 0

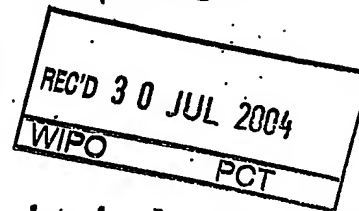
MODULARIO
LCA - 101



EP04/6790

23. 06. 2004

Mod. C.E. - 1-4-7



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**
N. **MI 2003 A 001270.**

BEST AVAILABLE COPY

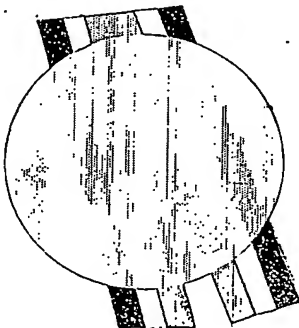


*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

0-7 GIU. 2004,

Roma, li



IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

Giampietro Carlotta

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12003A001270

REG. A

DATA DI DEPOSITO

24/06/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

CELLA CON CATODO A LETTO CADENTE PER ELETTRODEPOSIZIONE DI
METALLI

L. RIASSUNTO

È descritta una cella per elettrodeposizione di metallo da soluzioni di ioni metallici nella quale il catodo è formato da un letto cadente di sfere in accrescimento; le sfere, prelevate nella parte inferiore del letto, sono riciclate alla parte superiore del comparto catodico per mezzo di un condotto verticale esterno.

M. DISEGNO

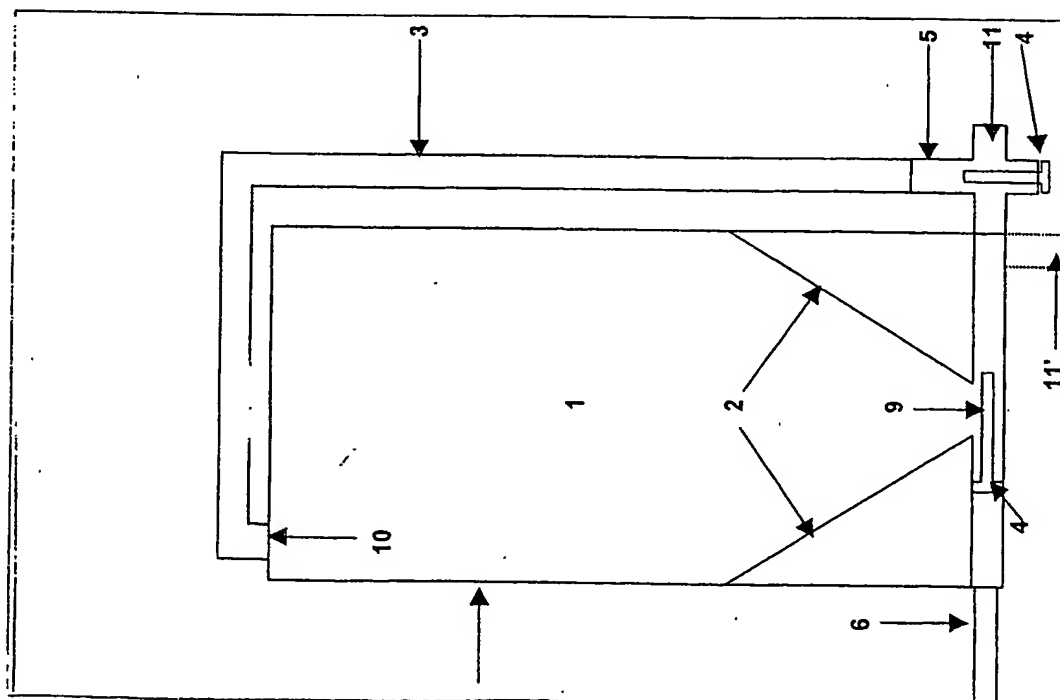
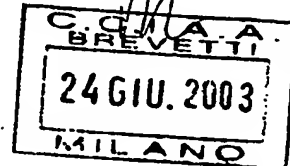


Fig. 2B



MI 2003:001270



DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Il recupero di metalli da celle a letto mobile è noto nell'arte come una tecnologia molto attraente, seppure ancor lontana da una reale applicazione industriale. La deposizione di metalli in letto mobile è stata dapprima descritta come miglioramento del concetto più generale di deposizione di metallo in letto fluidizzato (come da brevetto US 4,141,808) da parte di Scott et al. nel brevetto US 4,272,333. Un letto di sferette metalliche è sospeso da un getto di elettrolita liquido fino a passare oltre il bordo superiore di un catodo metallico, traboccando in una camera delimitata da tale catodo e da un diaframma semipermeabile, che separa il letto in caduta dall'anodo. Il letto in caduta è perciò polarizzato catodicamente, e gli ioni metallici nell'elettrolita possono scaricarsi sulle sferette causandone l'accrescimento. Il metodo descritto permette di alimentare le sferette come piccoli nuclei e di scaricarle dalla cella una volta raggiunta la crescita richiesta, ma ha l'ovvio svantaggio di essere sostanzialmente una procedura in discontinuo. Per di più, la cella deve essere esercita come cella singola non avendo alcuna possibilità di essere impilata efficacemente in un arrangiamento modulare, e la sua capacità produttiva per unità di volume o di superficie di impianto è pertanto molto limitata.

Un significativo miglioramento di questo concetto è offerto dalla descrizione dei brevetti US 5,635,051 e 5,958,210, rivolti all'elettrodeposizione di zinco. In questo caso, il comparto catodico contiene un letto ad eruzione generato dal moto ascendente dell'elettrolita alimentato ad un tubo di erogazione, e suddiviso in due anelli nelle regioni di caduta, disposte ai due lati del tubo. I comparti anodico e catodico sono separati da una barriera permeabile agli ioni, come una membrana



a scambio ionico o simili. L'anolita ed il catolita sono perciò fisicamente separati e le sferette in accrescimento sono nuovamente escluse dal comparto anodico, ma il passaggio dal comparto anodico al catodico dello ione da depositare è consentito. La cella è in qualche modo migliore di quella descritta in US 4,272,333 in termini di capacità produttiva, essendo piuttosto piatta, e potendo persino prevedere la possibilità di un arrangiamento di tubi di erogazione in parallelo con i relativi anelli di sferette cadenti per incrementarne almeno una dimensione. Nondimeno, la deposizione ivi divulgata è ancora un tipico procedimento in discontinuo, nel quale occorre contrastare l'impoverimento in ioni metallici della camera con l'anolita mediante una delicata procedura di ripristino, per mantenere una certa stabilità delle condizioni di cella.

Un sostanziale progresso rispetto alle tecnologie descritte è dato dalla cella a letto eruttivo divulgata nella concorrente domanda di brevetto italiana MI2002A001524, relativa ad un elemento di celle impilabile in una struttura filtropressa e dotata di mezzi di selezione e scarico del prodotto tali da rendere possibile un processo di tipo continuo, anche per via di un particolare elemento separatore costituito da un diaframma elettricamente isolante che opera l'esclusione delle sferette dal comparto anodico, consentendo tuttavia il libero passaggio di elettrolita da un comparto all'altro e semplificando così notevolmente il bilancio di materia complessivo. In questo tipo di applicazione, il tubo di erogazione che instaura il letto eruttivo di sferette in accrescimento è ancora una volta interno al comparto catodico, ed il letto in questione ha ancora una geometria di tipo anulare, con le sferette disposte in un anello generalmente rettangolare per ciascun lato del tubo di erogazione (caso del tubo centrato all'interno del comparto catodico) o in un singolo anello generalmente rettangolare disposto lungo il solo lato libero (caso

m

del tubo addossato ad una parete laterale). Nonostante il buon funzionamento di questo tipo di cella, essa lascia tuttavia irrisolti alcuni significativi problemi: in primo luogo, la dimensione del tubo di erogazione è limitata dalla profondità della camera catodica. Dal momento che per ragioni di compattezza quest'ultima deve avere uno spessore necessariamente ridotto (indicativamente 20 mm), l'estensione degli anelli di sferette generati dal letto eruttivo ha uno sviluppo sul piano conseguentemente limitato. Inoltre, il tubo di erogazione è talora soggetto a locali intasamenti o altri tipi di irregolarità di funzionamento, che non sono facilmente rilevabili e risolvibili essendo il tubo stesso incorporato all'interno del guscio catodico. Lo stesso discorso può essere fatto per il sistema di selezione e scarico del prodotto, affidato a dispositivi interni difficilmente controllabili in caso di intasamento anche parziale. Infine, per mantenere un letto eruttivo con le caratteristiche desiderate l'imbocco del tubo di erogazione diviene una zona di elevatissima turbolenza dove i fenomeni di attrito che si ripercuotono localmente sul diaframma comportano notevoli rischi di danneggiamento o rottura.

È un obiettivo della presente invenzione fornire una cella per la elettrodeposizione di metallo che superi le limitazioni dell'arte nota.

Sotto un primo aspetto, l'invenzione consiste in una cella per la elettrodeposizione di metallo da un elettrolita che comprende un letto cadente catodico di sferette metalliche in accrescimento, alimentato attraverso un condotto verticale esterno, preferibilmente trasparente, percorso da una corrente ascendente di sferette e di elettrolita.

Sotto un secondo aspetto, l'invenzione consiste in un arrangiamento monopolare o bipolare di celle a letto cadente catodico di sferette metalliche in accrescimento alimentato attraverso un condotto verticale esterno.

M

Sotto un ulteriore aspetto, l'invenzione consiste nell'uso di una cella o di un arrangiamento di celle a letto cadente catodico di sferette metalliche in accrescimento per l'elettrodeposizione di un metallo scelto tra rame, stagno, manganese, zinco, nickel, cromo e cobalto.

La cella dell'invenzione è una sostanziale evoluzione della cella a letto eruttivo descritta in MI2002A001524; in particolare, per il comparto anodico ed il diaframma di separazione tra i due comparti possono essere adottate le stesse soluzioni tecnologiche presentate nella concorrente domanda di brevetto citata. Al contrario, nel comparto catodico non è più presente un letto di tipo eruttivo, con i problemi di attrito dovuto a turbolenza e di occasionale intasamento citati in precedenza, ma un più ordinato letto cadente, alimentato attraverso un condotto esterno che porta le sferette metalliche disperse nell'elettrolita in corrispondenza della sommità dello stesso comparto catodico, ove esse si muovono sotto la sola azione della gravità. Tale condotto esterno è preferibilmente trasparente, in modo da consentire il controllo della regolarità del flusso durante l'esercizio. Laddove il tubo di erogazione della cella di MI2002A001524 doveva essere preferibilmente costruito in metallo, dovendo sopportare parte dello sforzo di compressione della cella oltre a notevoli sollecitazioni meccaniche, il condotto esterno di alimentazione della cella dell'invenzione può essere vantaggiosamente costruito in materiale plastico. Come vantaggio addizionale rispetto alla cella di MI2002A001524, viene naturalmente a cadere la necessità di isolare elettricamente il tubo di erogazione interno.

Secondo una realizzazione preferita, almeno una delle pareti laterali del comparto catodico è inclinata, in modo da favorire il convogliamento del prodotto verso l'uscita. Secondo una realizzazione preferita, il moto ascendente all'interno del





condotto esterno di alimentazione del letto cadente è instaurato per mezzo di uno o più eiettori. Come sarà chiarito dalla successiva descrizione, l'eiettore per instaurare la corrente ascendente all'interno del condotto esterno di alimentazione può essere posizionato all'interno del condotto stesso, preferibilmente sul fondo. L'eiettore può essere posizionato anche sul fondo della camera catodica, preferibilmente all'esterno della zona di deposizione, in modo da non interferire con il diaframma di separazione, oppure esternamente alla cella, ma in comunicazione idraulica con il letto catodico, ad esempio tramite un tubo di raccordo inclinato. Vari tipi di eiettore possono essere impiegati vantaggiosamente allo scopo; in una forma di realizzazione preferita, l'eiettore può essere formato da un semplice bocchello allungato montato su una flangia, come noto nella tecnica. La flangia in questo caso comprende preferibilmente dei fori o analoghi sfoghi per favorire la fluidizzazione delle particelle.

La cella dell'invenzione è pertanto caratterizzata da una circolazione mista, parte interna e parte esterna, rispetto alle celle dell'arte nota; questo offre l'ulteriore vantaggio di poter operare la selezione del prodotto in accrescimento in base alle dimensioni delle sferette, ed il relativo scarico della frazione che ha raggiunto le dimensioni desiderate, attraverso mezzi esterni, più facili da controllare e da esercire rispetto ai sistemi di funzione analoga descritti in MI2002A001524. Come nella citata concorrente domanda di brevetto, una forma di realizzazione preferita dell'invenzione prevede l'uso di un diaframma di separazione tra i due comparti provvisto di perforazioni almeno in corrispondenza del letto cadente catodico, in modo da permettere la libera circolazione dell'elettrolita tra un comparto e l'altro pur impedendo il passaggio delle sferette in accrescimento verso il comparto anodico. Occorre tuttavia rilevare come, a fronte di un meccanismo più efficace di

M

controllo del prodotto, risulti conseguentemente molto più agevole mantenere il bilancio di materia di un processo continuo nella cella dell'invenzione; questo fa sì che l'eventuale uso di un diaframma completamente impervio dal punto di vista idraulico, con la conseguente circolazione separata di anolita e catolita, risulti molto meno problematico che nel caso della cella di MI2002A001524. Questo può essere importante soprattutto nel caso si utilizzino bagni di elettrodeposizione particolari, che non rendono praticabile l'esercizio della cella con catolita ed anolita non separati: è questo ad esempio il caso, potenzialmente di grande rilevanza industriale, dato dalla deposizione di rame dal corrispettivo cloruro, come descritto nella concorrente domanda di brevetto italiana MI2003A000382.

La cella dell'invenzione può essere utilizzata come cella singola o preferibilmente come elemento modulare di un arrangiamento di celle in connessione elettrica monopolare o bipolare.

La cella è adatta all'ottenimento di metalli da soluzioni elettrolitiche che contengano l'elemento da depositare in forma ionica; in particolare, la cella è soprattutto adatta alla elettrodeposizione di rame, stagno, manganese, zinco, nickel, cromo e cobalto.

Le forme di realizzazione migliori per praticare l'invenzione saranno ulteriormente descritte facendo ricorso alle figure annesse, che hanno scopo puramente esemplificativo e non intendono limitare l'invenzione stessa.

Le figure 1A e 1B mostrano due forme di realizzazione dell'invenzione ove l'eventuale presenza di eiettori per la circolazione di elettrolita è limitata al condotto di alimentazione del letto cadente.

Le figure 2A e 2B mostrano due forme di realizzazione dell'invenzione che comprendono almeno un eiettoe per la circolazione di elettrolita in prossimità del

M

fondo della camera catodica.

Le figure 3A e 3B mostrano due forme di realizzazione dell'invenzione che comprendono almeno un eiettore per la circolazione di elettrolita esternamente alla camera catodica, ma in comunicazione idraulica con essa.

Le figure 4A e 4B mostrano due forme di realizzazione dell'invenzione che comprendono, esternamente alla camera catodica ed in comunicazione idraulica con essa, due eiettori per la circolazione di elettrolita accoppiati ad un sistema di raccolta e selezione delle sfere in accrescimento.

La figura 5A mostra un dettaglio dei due eiettori accoppiati al sistema di raccolta e selezione delle sfere in accrescimento di cui alle figure 4A e 4B.

La figura 5B mostra una forma di realizzazione di un eiettore di cui alle precedenti figure.

Entrando maggiormente in dettaglio, la figura 1A mostra una forma di realizzazione della cella dell'invenzione (100) ove il comparto catodico (1), riempito di un letto cadente di sfere in accrescimento, è delimitato da una parete inclinata (2) atta a convogliare il prodotto verso l'uscita. Il letto cadente che riempie il comparto catodico (1) è alimentato attraverso il condotto verticale (3), preferibilmente trasparente, percorso da una corrente ascendente di sfere metalliche ed elettrolita instaurata da un eiettore (4) posto sul fondo del condotto stesso, ove è presente un opportuno deflettore (5) che può essere costituito da un comune raccordo, o anche da un pezzo a T. La soluzione entrante nel tubo di alimentazione (6) passa pertanto nella camera (7) e fuoriesce dai fori (8) realizzati sulla parete inclinata (2) e dal bocchello (9), fluidizzando ed aspirando le sfere verso il deflettore (5). Sotto l'azione dell'eiettore (4) il fluido esercita quindi sulle sfere la spinta per superare il dislivello attraverso il condotto (3), scaricandole

m

attraverso i bocchelli (10) e/o (10') situati nella zona superiore del comparto catodico. La posizione ed il numero dei bocchelli (10, 10') è puramente indicativa, ad esempio potrebbe essere presente un solo bocchello, in posizione centrale o laterale. La soluzione che prevede un unico bocchello nella posizione indicata come (10) è preferita, per l'effetto positivo dato dalla spinta conseguente del fluido sul letto cadente. La selezione in base alle dimensioni delle sfere ed il conseguente scarico di una frazione del prodotto possono essere effettuate ad esempio nella posizione indicata con (11), ad esempio con sistemi di vaglio noti nella tecnica.

La figura 1B mostra una cella secondo l'invenzione che costituisce una soluzione analoga, tranne per il fatto di rinunciare alla spinta data dall'eiettore (4). Rispetto alla variante in figura 1A è necessario pompare il liquido attraverso il bocchello (9) con una prevalenza maggiore, in modo da assicurare comunque la circolazione delle sfere.

Nelle figure 2A e 2B sono mostrate due forme di realizzazione alternative per la cella dell'invenzione in cui gli elementi comuni alle due figure precedenti sono designati dagli stessi numerali di riferimento. In questo caso, sono previste due pareti inclinate (2) disposte sul fondo della camera catodica (1) in posizione simmetrica, che fungono da convogliatori del letto discendente. L'aspirazione delle sfere verso il condotto di ricircolazione (3) avviene pertanto nella zona centrale. Mentre in figura 2A è mostrata una soluzione che prevede un solo eiettore (4) sul fondo della camera catodica (1), in figura 2B è mostrata una variante con un secondo eiettore (4) all'interno del condotto verticale (3). Nella stessa figura, sono altresì mostrate due posizioni possibili per il sistema di selezione e scarico del prodotto (11, 11'), che possono operare in alternativa o in coabitazione.



Nelle forme di realizzazione illustrate nelle figure 3A e 3B la cella è ancora provvista di due pareti inclinate (2) disposte sul fondo della camera catodica (1) in posizione simmetrica, che fungono da convogliatori del letto discendente. Tuttavia, il bocchello (9) e l'eiettore ad esso associato (4) sono posizionati al di fuori della cella, anche se in comunicazione idraulica con il letto cadente per mezzo del tubo di raccordo (12). Ancora una volta, la differenza tra le due soluzioni consiste nella presenza o meno di un secondo eiettore (4) posizionato sul fondo del condotto verticale di alimentazione (3), presente nella realizzazione illustrata in figura 3B e non in quella della figura 3A.

Nella figure 4A e 4B sono invece mostrate realizzazioni di cella solo leggermente diverse, nelle quali il tubo di raccordo (12') a valle della zona di caricamento è inclinato per favorire lo scivolamento delle sferette e la loro aspirazione nel condotto di ricircolazione. Il fondo cella è provvisto ancora di una coppia di pareti inclinate (2) (figura 4A) o di un unico fondo inclinato (2') (figura 4B). Le celle mostrate nelle figure 4A e 4B presentano anche un apparato costituito da due eiettori (4) per la circolazione di elettrolita accoppiati ad un sistema di raccolta e selezione delle sferette in accrescimento; tale apparato è meglio evidenziato in figura 5A. Il percorso delle sferette e dell'elettrolita è evidenziato dalle frecce (14) e (14'), che mostrano rispettivamente il tratto discendente all'interno del tubo di raccordo inclinato (12') ed il tratto ascendente all'interno del condotto verticale di alimentazione. Sistemi noti nell'arte per la selezione e la raccolta del prodotto, ad esempio sistemi di vaglio, possono essere presenti nelle posizioni indicate con (11) e (11').

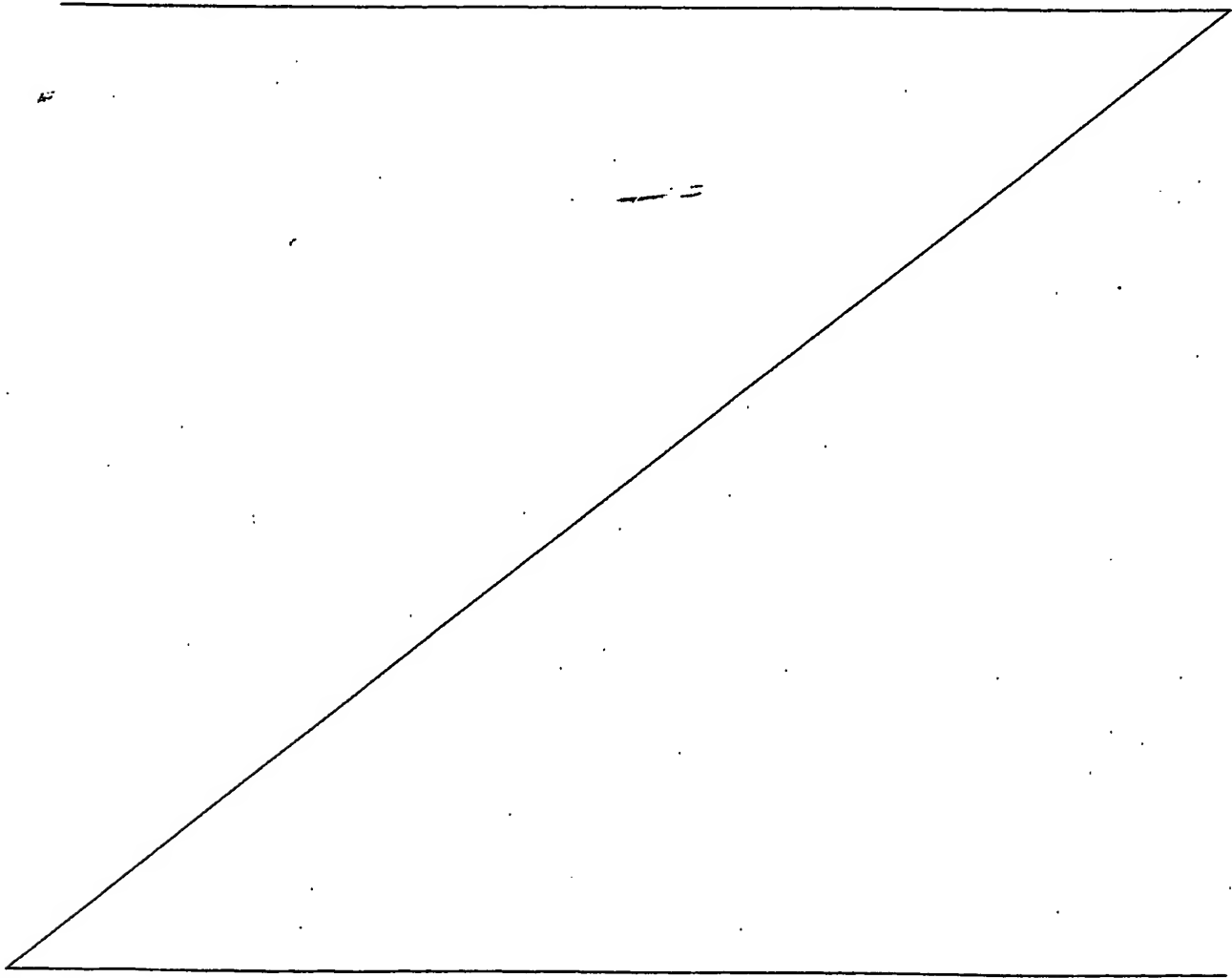
La figura 5B mostra infine un eiettore (4) analogo a quelli mostrati nelle figure precedenti, comprendente un bocchello (9) montato su una flangia (15) provvista

nu

di aperture di sfogo (16), mostrate in questo caso come piccoli fori, utili per favorire la fluidizzazione.

La presente descrizione non sarà intesa come limitante l'invenzione, che può essere praticata secondo ulteriori realizzazioni differenti senza discostarsene dagli scopi, e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda, la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non sono intese ad escludere la presenza di altri elementi o componenti aggiuntivi.



RU

RIVENDICAZIONI:

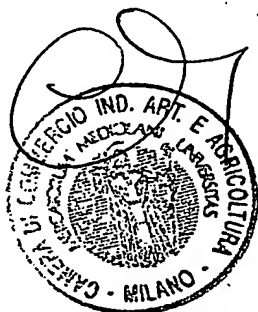
1. Una cella per l'elettrodeposizione di metallo da soluzioni di ioni metallici comprendente un comparto catodico contenente un letto cadente catodico di sferette metalliche in accrescimento separato dal corrispettivo comparto anodico per mezzo di un diaframma elettricamente isolante, ed un condotto esterno generalmente verticale percorso da una corrente ascendente di dette sferette metalliche e di elettrolita diretta ad alimentare detto letto cadente.
2. La cella della rivendicazione 1 ove detto condotto esterno è trasparente.
3. La cella delle rivendicazioni precedenti ove detto comparto catodico comprende almeno una parete laterale inclinata.
4. La cella delle rivendicazioni precedenti ove detta corrente ascendente è instaurata per mezzo di almeno un eiettore.
5. La cella della rivendicazione 4 ove detto comparto catodico comprende due pareti inclinate atte a convogliare dette sferette metalliche di detto letto cadente verso il fondo.
6. La cella delle rivendicazioni 4 o 5 ove detto almeno un eiettore è posizionato all'interno di detto condotto esterno, in prossimità della sua base.
7. La cella delle rivendicazioni 4 o 5 ove detto almeno un eiettore è posizionato in prossimità di detto fondo di detto comparto catodico.
8. La cella della rivendicazione 4 o 5 ove detto almeno un eiettore è posizionato esternamente alla cella in comunicazione idraulica con detto fondo di detto comparto catodico.
9. La cella della rivendicazione 8 ove detta comunicazione idraulica tra detto fondo di detto comparto catodico e detto eiettore è realizzata per mezzo di un tubo di raccordo

10. La cella delle rivendicazioni da 7 a 9 comprendente un secondo elettrodo posizionato all'interno di detto condotto esterno, in prossimità della base di detto condotto esterno.
11. La cella delle rivendicazioni da 4 a 10 ove detto almeno un elettrodo comprende un bocchello allungato montato su una flangia opzionalmente munita di aperture di sfogo atta a fare battuta su un condotto.
12. La cella delle rivendicazioni precedenti comprendente un sistema esterno di raccolta e selezione di dette sferette in accrescimento.
13. La cella delle rivendicazioni precedenti ove detto diaframma è provvisto di perforazioni in corrispondenza di detto letto cadente catodico di sferette metalliche che permettono la libera circolazione di elettrolita tra detto comparto catodico ed il corrispettivo comparto anodico impedendo al contempo il passaggio di dette sferette metalliche da detto comparto catodico a detto corrispettivo comparto anodico.
14. Un arrangiamento di celle per l'elettrodeposizione di metallo da ioni metallici comprendente una molteplicità di celle delle rivendicazioni precedenti in connessione elettrica monopolare o bipolare.
15. Uso della cella delle rivendicazioni da 1 a 13 o dell'arrangiamento di celle della rivendicazione 14 per l'elettrodeposizione di un metallo selezionato dal gruppo costituito da rame, stagno, manganese, zinco, nickel, cromo e cobalto.
16. Una cella per l'elettrodeposizione di metallo, sostanzialmente come descritto con riferimento alle figure annesse.

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. C.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



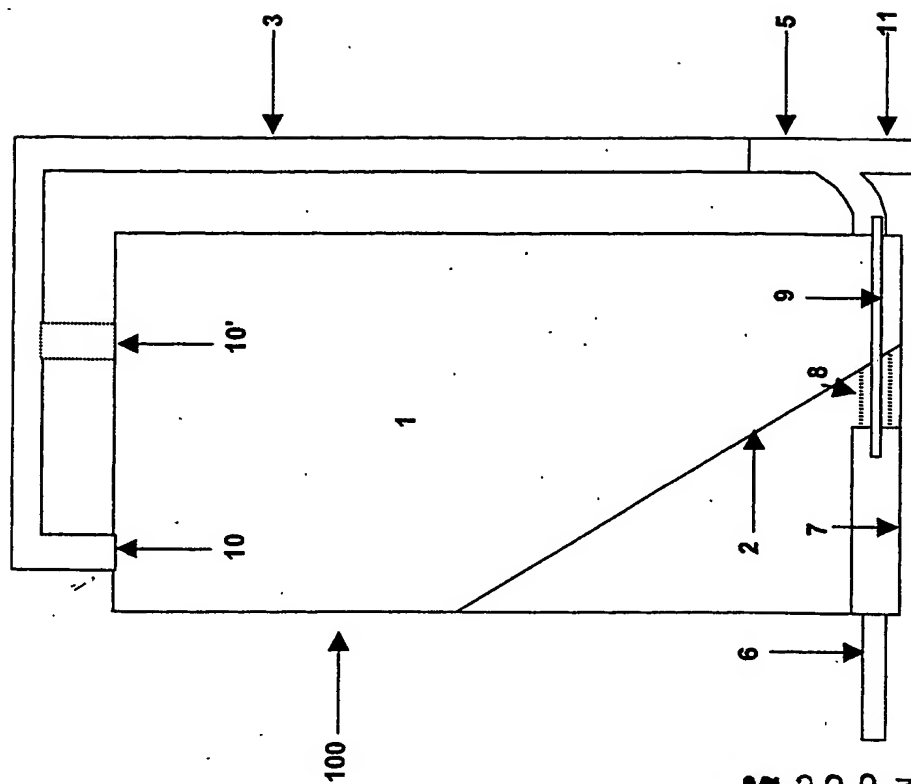


Fig. 1B

M 2003A001270

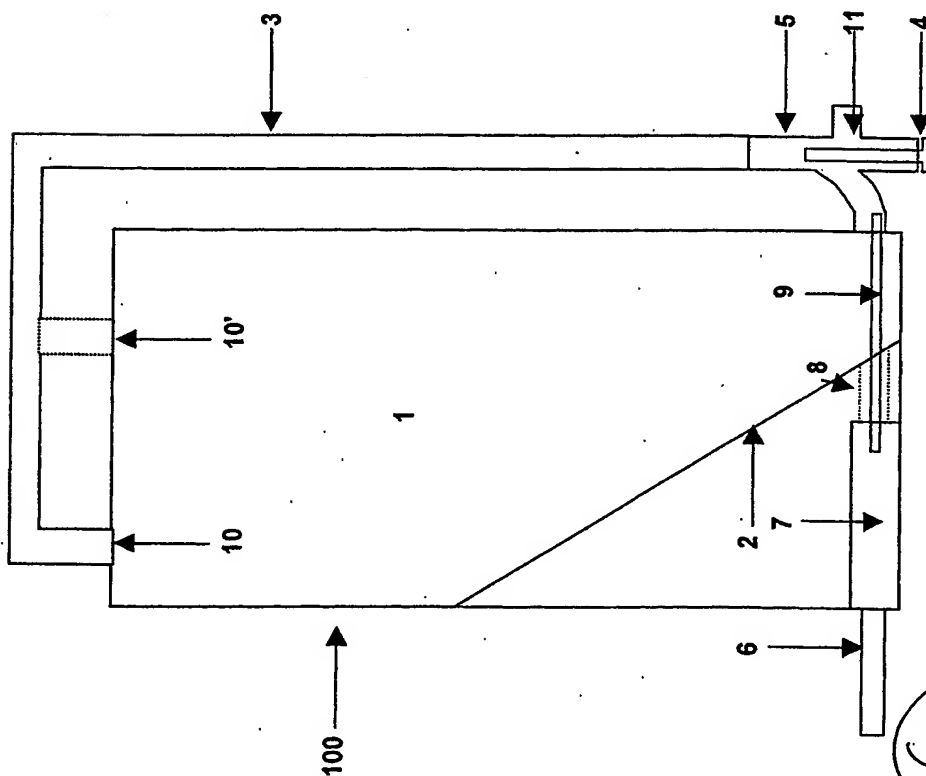


Fig. 1A

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



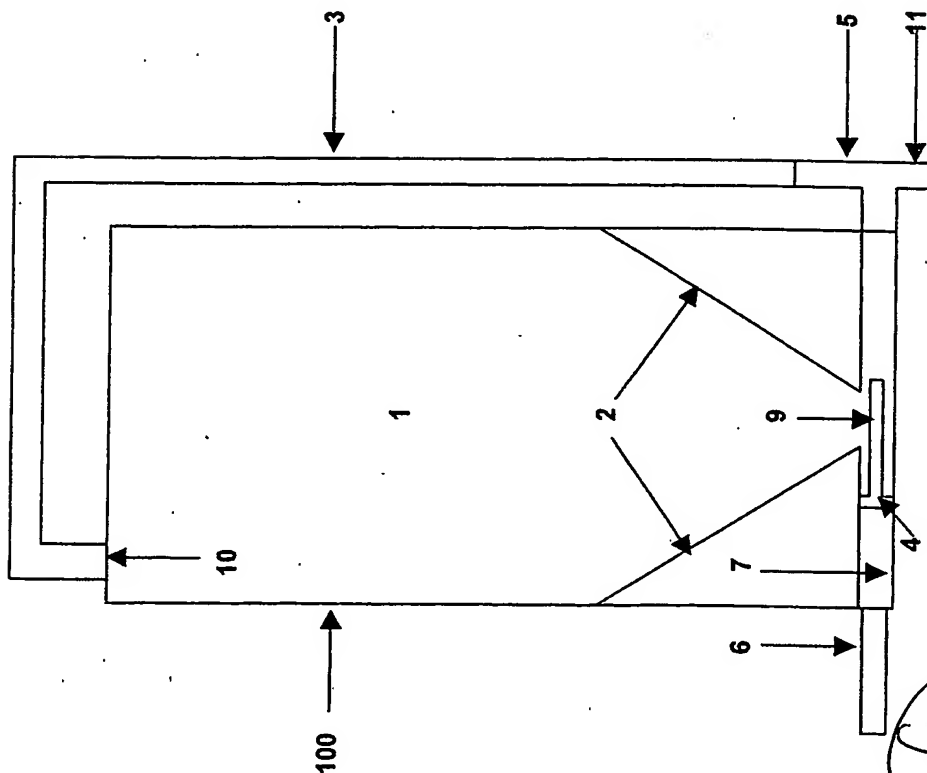


Fig. 2A

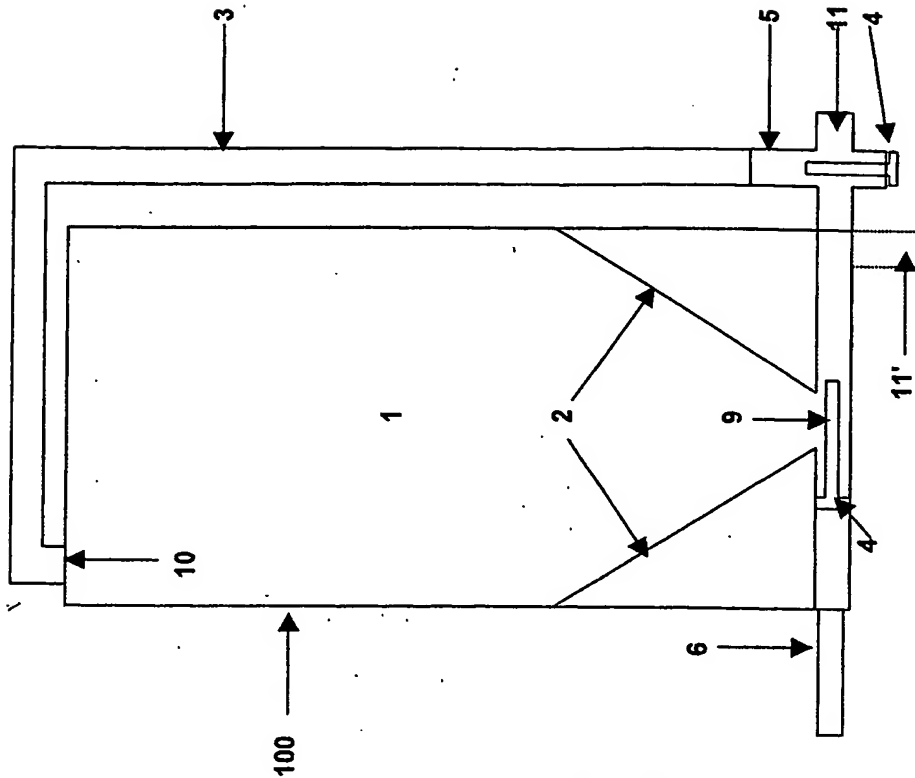


Fig. 2B

MI 2003 A 001270

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. G.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



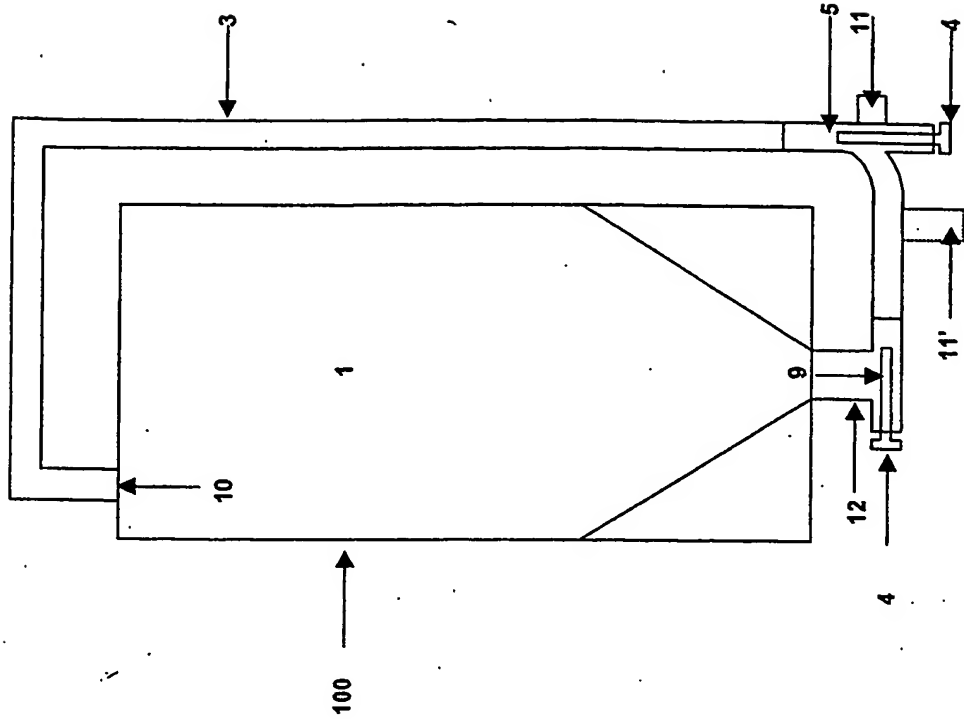


Fig. 3B

MI 2003A001270

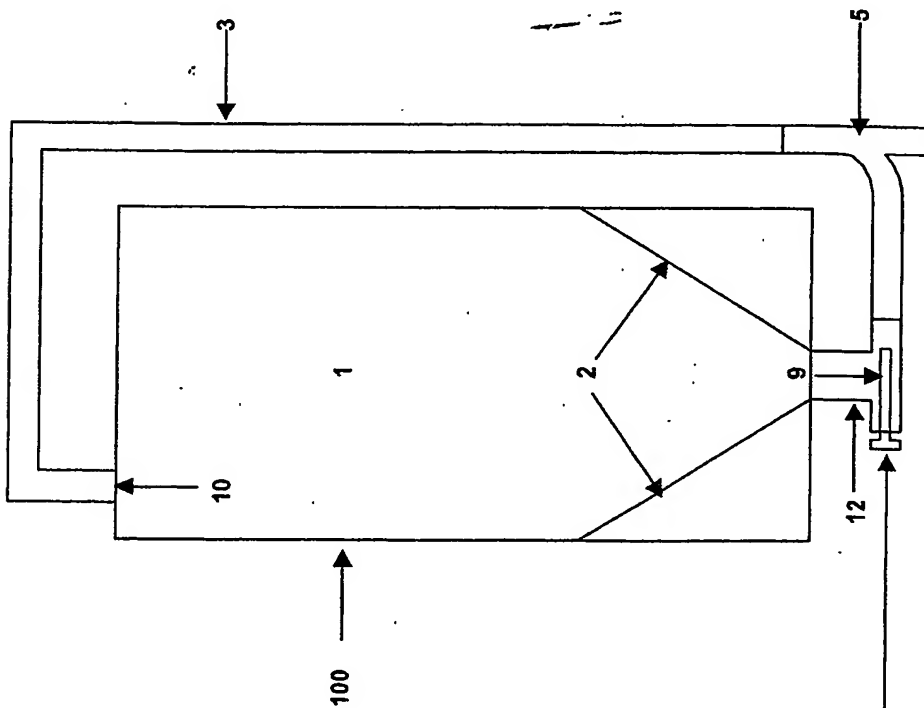


Fig. 3A



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

R. Gazzaniga

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

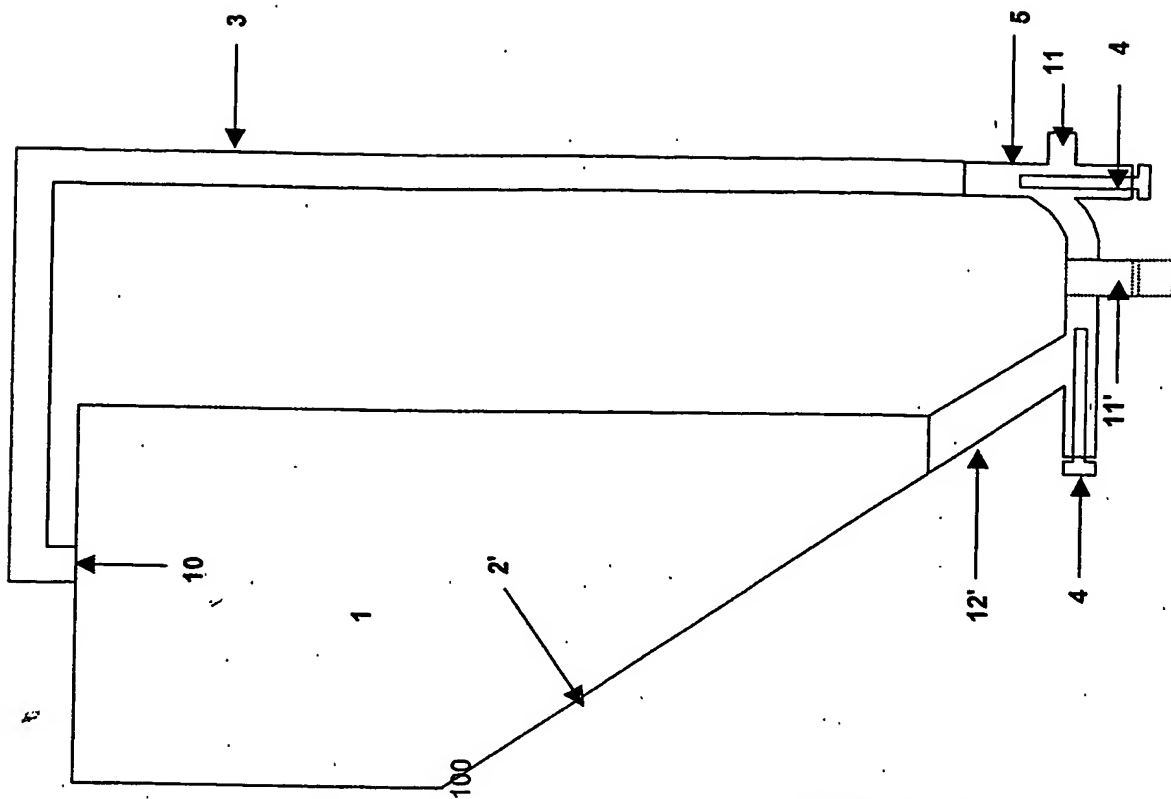


Fig. 4B

MI 2003.001270

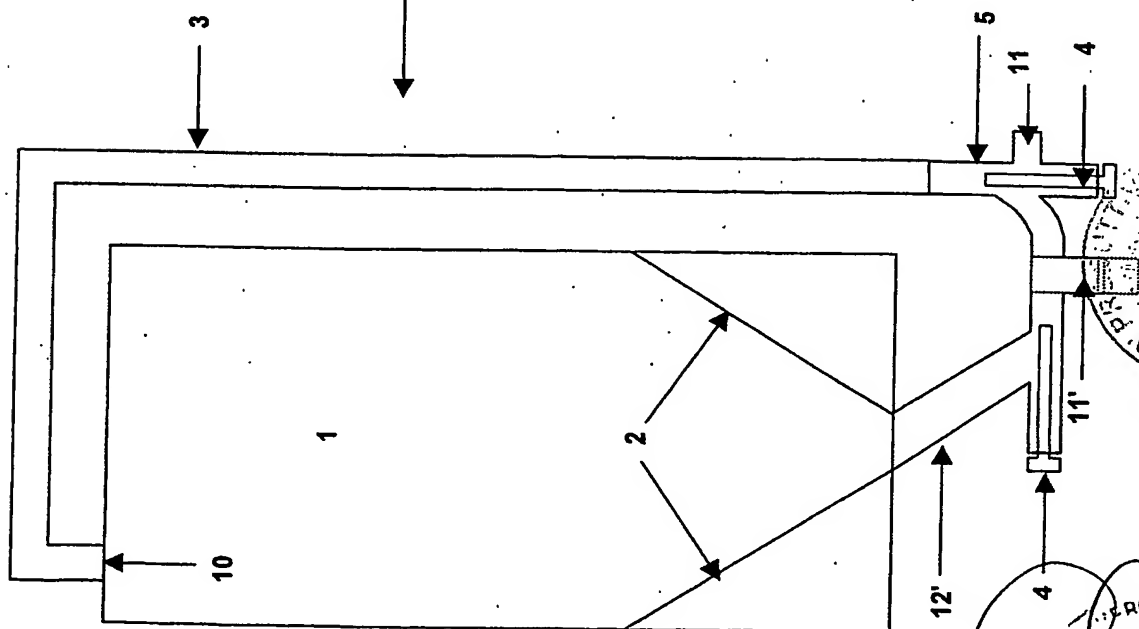
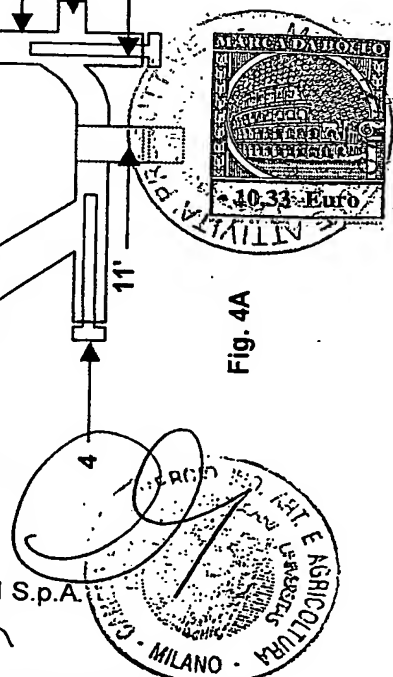


Fig. 4A

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Renato Gazzaniga

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato



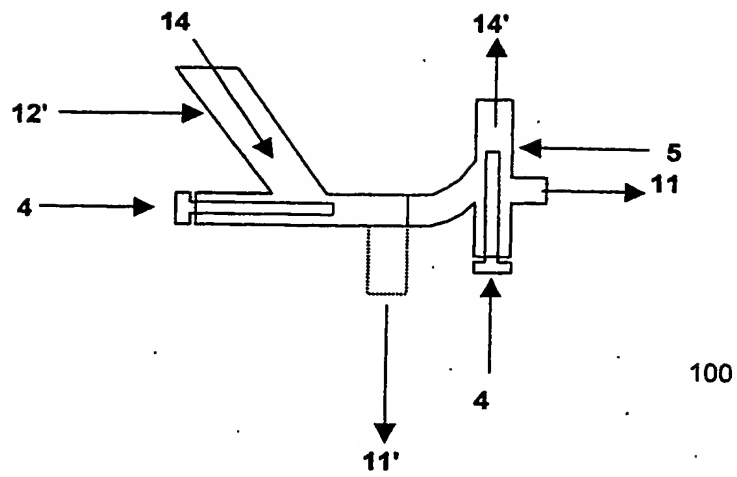


Fig. 5A

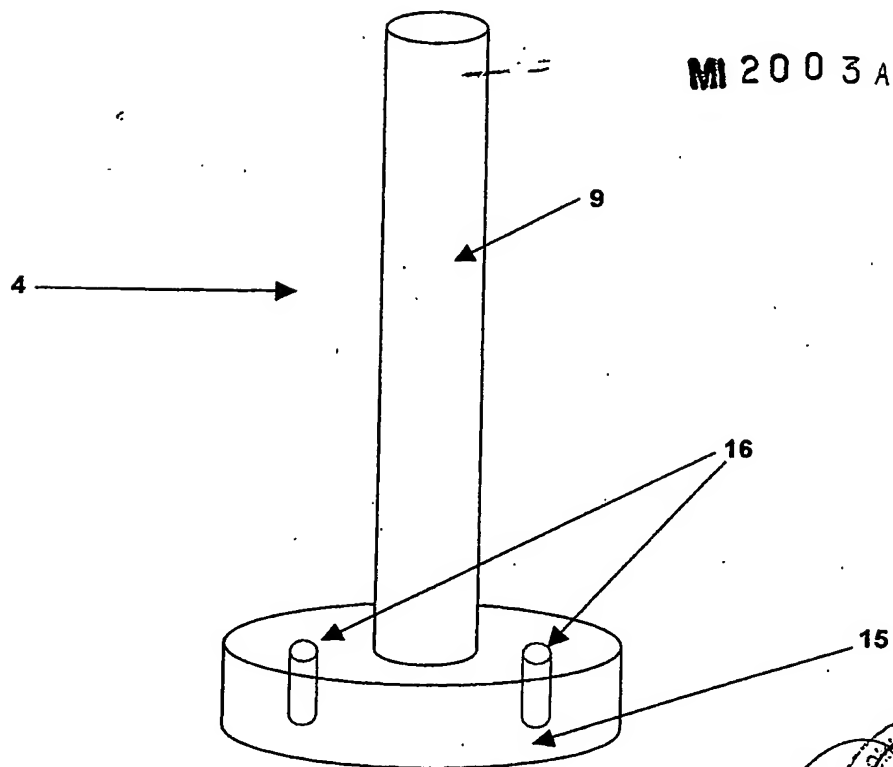


Fig. 5B

MI 2003A001270



DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. c.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.